

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84107381.0

22 Anmeldetag: 27.06.84

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 08 L 67/02**  
**C 08 L 69/00**  
/(C08L67/02, 51/04, 69/00),  
(C08L69/00, 51/04, 67/02)

30 Priorität: 06.07.83 DE 3324398  
27.10.83 DE 3339001

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
16.01.85 Patentblatt 85/3

84 Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR GB IT NL

71 Anmelder: BAYER AG  
Konzernverwaltung RP Patentabteilung  
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: Binsack, Rudolf, Dr.  
Bethelstrasse 4 A  
D-4150 Krefeld(DE)

72 Erfinder: Rempel, Dieter, Dr.  
Max-Beckmann-Strasse 35  
D-5090 Leverkusen(DE)

72 Erfinder: Lindner, Christian, Dr.  
Riehler Strasse 200  
D-5000 Koeln 60(DE)

72 Erfinder: Morbitzer, Leo, Dr.  
Rungestrasse 50  
D-5000 Koeln 80(DE)

54 Thermoplastische Polyester-Formmassen mit hoher Zähigkeit.

57 Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen mit verbesserter Schlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen aus thermoplastischen Polyestern, insbesondere aus Polyalkylenterephthalaten, und gefropften, wenigstens partiell vernetzten Kautschuken aus der Reihe der Dienkautschuke und Acrylatkautschuke mit bimodaler Kautschukteilchengrößenverteilung.

EP 0 131 202 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bay rwerk

Konzernverwaltung RP  
Patentabteilung

Pv/LÖ-c

Thermoplastische Polyester-Formmassen mit hoher Zähigkeit

Gegenstand der Erfindung sind thermoplastische Formmassen mit verbesserter Schlagzähigkeit bei tiefen Temperaturen aus thermoplastischen Polyestern, insbesondere aus Polyalkylenterephthalaten, und gepfropften, wenigstens  
5 partiell vernetzten Dienkautschuken und/oder Acrylatkautschuken mit bimodaler Verteilung der Kautschukteilchendurchmesser.

Thermoplastische Polyester, vornehmlich Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat und einige Copolyester haben wegen ihrer herausragenden technologischen  
10 Eigenschaften, wie Steifigkeit, Härte, Abriebfestigkeit, dynamische und thermische Belastbarkeit, sowie wegen ihrer schnellen Verarbeitbarkeit zunehmend technische Bedeutung erlangt. Ein Nachteil dieser Polyester ist  
15 ihre unbefriedigende Zähigkeit.

Es gibt eine Reihe von Vorschlägen, die Zähigkeit der thermoplastischen Polyester durch Zumischen anderer Polymerer zu verbessern. So wurden vorgeschlagen (Co)-polystyrole (DE-OS 1 694 173, DE-OS 1 961 226, DE-OS  
20 2 035 390, DE-OS 2 248 242), Polyolefine (EP-A 13 941),

Le A 22 381 Ausland

gepfropfte Acrylatkautschuke (DE-PS 2 444 584, DE-OS 2 726 256) und gepfropfte Dienkautschuke (DE-PS 2 348 377). Es wurden darüber hinaus gepfropfte Acrylatkautschuke und gepfropfte Dienkautschuke vorgeschlagen, die eine  
5 ganz spezifische Pfropfstruktur aufweisen bzw. die nach bestimmten Verfahren hergestellt worden sind (EP-A 22 216, EP-A 50 265, EP-A 50 262, EP-A 64 207, DE-OS 3 114 772).

Die vorgeschlagenen Formmassen weisen im allgemeinen eine verbesserte Zähigkeit auf. Es hat sich aber gezeigt, daß  
10 sie für wichtige Anwendungen nicht immer voll befriedigen, beispielsweise im Kfz-Bereich, wo bei Zusammenstößen große Deformationskräfte wirksam werden können, z.B. an der Karosserie, den Stoßfängern und Spoilern, dem Lenkrad und der Lenkradsäule. Es werden dafür besondere  
15 Anforderungen gestellt, auch für tiefe Temperaturen bis -20°C, z.T. bis -30°C.

Gegenstand der Erfindung sind daher thermoplastische Formmassen aus

A) 65-97, vorzugsweise 70-95, insbesondere 75-90,  
20 Gew.-% (bezogen auf A + B) thermoplastischem Polyester und

B) 3-35, vorzugsweise 5-30, insbesondere 10-25, Gew.-%  
(bezogen auf A + B) Pfropfprodukt von wenigstens einem Vinylmonomeren aus der Reihe Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat auf teilchenförmige, we-  
25 nigstens partiell vernetzte Dienkautschuke und/oder

Le A 22 381

Alkylacrylatkautschuk mit mittleren Kautschukteilchendurchmessern von 0,05 bis 1  $\mu\text{m}$  und mit inem Kautschukgehalt der Pfropfprodukte von 60 bis 85, vorzugsweise 65 bis 80, insbesondere 70 bis 75, Gew.-%,

5.

dadurch gekennzeichnet, daß dem Pfropfprodukt B folgende Kautschuke zugrundeliegen:

- 10 a) 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70, insbesondere 35 bis 60 Gew.-% (bezogen auf die Summe a + b) eines Kautschuklatex mit einem Teilchendurchmesser  $d_{50}$  von 0,05 bis 0,19, vorzugsweise 0,08 bis 0,15  $\mu\text{m}$ , und
- 15 b) 80 bis 20, vorzugsweise 70 bis 30, insbesondere 65 bis 40 Gew.-% (bezogen auf die Summe a + b) eines Kautschuklatex mit einem Teilchendurchmesser  $d_{50}$  von 0,2 bis 1, vorzugsweise 0,25 bis 0,8, insbesondere 0,3 bis 0,6,  $\mu\text{m}$ ,

mit der Maßgabe, daß

- 20 1)  $d_{50}$  (b) um den Faktor 1,5 bis 8, vorzugsweise 2,7 bis 5, insbesondere 3 bis 4,5, größer ist als  $d_{50}$  (a),
- 2) der Quotient  $Q = (d_{50} - d_{10})/d_{50}$  der einzelnen Kautschuke jeweils höchstens 2, vorzugsweise höchstens 1,8, insbesondere höchstens 0,8, und

Le A 22 381

- 3) die Differenz  $d_{10}(b) - d_{90}(a)$  0,01 bis -0,10, vorzugsweise 0 bis -0,08, insbesondere 0 bis 0,05, betragen.

Die Gewichtsangaben der Kautschuklatices sind jeweils auf Feststoff bezogen. Dabei kann man zur Herstellung des Pfropfproduktes B entweder einen Kautschuklatex entsprechend a) und einen Kautschuklatex entsprechend b) in dem angegebenen Mengenverhältnis mischen und die Vinylmonomeren auf dieses Gemisch pfropfpolymerisieren oder die Vinylmonomeren auf einen Kautschuklatex entsprechend a) und auf einen Kautschuklatex entsprechend b) getrennt voneinander pfropfpolymerisieren und die beiden Pfropfprodukte (entweder als Latices mit nachfolgender gemeinsamer Fällung oder als bereits vorhandene Feststoffe) mischen. Bevorzugt ist die zweite Methode.

Diese Formmassen sind für die oben genannten Anwendungen besser geeignet als bekannte, haben aber dennoch keine nennenswerten Nachteile.

Es ist wesentlich, wenigstens partiell vernetzte Dienkautschuke und/oder Acrylatkautschuke mit Kautschukteilchengrößen von 0,05 bis 1  $\mu\text{m}$  zu verwenden, die eine "bimodale" Teilchendurchmesser-Verteilung haben.

Das bedeutet, durch Kombination bestimmter grobteiliger Kautschuke mit bestimmten feinteiligen Kautschuken in Form von Pfropfpolymerisaten B werden erfindungsgemäße Formmassen wesentlich verbesserter Eigenschaften erhalten;

Le A 22 381

dazu muß die Kautschukteilchengrößenverteilung, die zur Herstellung von Komponente B eingesetzt wird, bimodal sein und soll zwei deutliche Maxima aufweisen. Um den mit diesen spezifischen Teilchengrößenverteilungen zusammenhängenden Effekt jedoch zu beobachten, ist es erforderlich, von Kautschuken auszugehen, deren Teilchengrößenverteilung bestimmten Parametern gehorchen: Dazu gehören eine kritische Breite der Verteilungskurve (ausgedrückt durch den Quotienten  $Q$ ), ein kritischer Abstand der Verteilungskurvenmaxima (ausgedrückt durch die Differenz  $d_{50}(b) - d_{50}(a)$ ) sowie eine kritische Überlappung der Verteilungskurven (ausgedrückt durch die Differenz  $d_{10}(b) - d_{90}(a)$ ).

Die erfindungsgemäße Wirkung ist umso überraschender, als feinteiliger Kautschuk die Schlagzähigkeit von thermoplastischen Polyestern nur mäßig anhebt und grobteiliger Kautschuk zu einem kontinuierlichen Abfall der Zähigkeit der Formmasse mit absinkender Temperatur führt.

Die Pfropfprodukte B umfassen Pfropfpolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die durch Aufpfropfen von Vinylmonomeren aus der Reihe Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat auf teilchenförmige, wenigstens partiell vernetzte Dienkautschuke und/oder Alkylacrylatkautschuke erhalten werden.

Bevorzugte Pfropfmonomere sind Methylmethacrylat sowie Mischungen aus Styrol und Methylmethacrylat bzw. Styrol und Acrylnitril.

Dienkautschuk sind teilchenförmige, vernetzte Homo- und/oder Copolymerisate aus konjugierten  $C_4$ - $C_6$ -Dienen. Bevorzugtes Dien ist Butadien-1,3. Die Diencopolymerisate können neben den Dienresten bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf das Copolymerisat, Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomere, wie z.B. Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit einwertigen Alkoholen mit 1 bis 4 C-Atomen, wie z.B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat enthalten.

Die Herstellung der Dienkautschuk-Pfropfgrundlage und der Pfropfpolymerisate ist bekannt und wird z.B. in "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406, sowie in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 19, Verlag Chemie 1981, S. 279 bis 284 beschrieben.

Alkylacrylatkautschuke sind teilchenförmige, vernetzte Alkylacrylat-Polymere, die durch Polymerisation von Estern aus Acrylsäure und einwertigen Alkoholen mit 1 bis 8 C-Atomen erhalten werden. Die Polymerisate können auch Copolymerisate der Acrylsäureester mit bis zu 40 Gew.-% anderer Vinylmonomere, wie Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat, Vinylester, Vinylether sein.

Die Alkylacrylatkautschuke sind vernetzt, z.B. durch Einpolymerisieren polyfunktioneller, vernetzend wirkender, copolymerisierbarer olefinisch ungesättigter Comonomere. Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als

Le A 22 381

einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat und -isocyanurat; Tris-acryloyl-s-triazine; insbesondere Trialkylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens drei ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomeren Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Tris-acryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

Die Menge der vernetzenden Monomeren beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Kautschuk-Pfropfgrundlage.

Bei cyclischen, vernetzenden Monomeren mit mindestens drei ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, nicht mehr als 1 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk-Pfropfgrundlage, zu verwenden.

Le A 22 381



Alkylacrylatkautschuke können auch mehrschalige Produkte sein, die einen vernetzten Dienkautschuk aus einem oder mehreren konjugierten Dienen, wie Polybutadien, oder ein Copolymerisat eines konjugierten Diens mit einem ethylenisch ungesättigten Monomer, wie Styrol und/oder Acrylnitril, als Kern und anpolymerisiertes Acrylatmonomer als Hülle enthalten.

Der Anteil des Polydien-Kerns in solchen mehrschaligen Kautschuken kann 0,1 bis 80, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% betragen. Schale(n) und Kern können unabhängig voneinander teilvernetzt oder hochvernetzt sein.

Die Dienkautschuke und die Alkylacrylatkautschuke liegen als Teilchen eines mittleren Durchmessers  $d_{50}$  im Bereich von 0,05 bis 1  $\mu\text{m}$  vor und sind wenigstens partiell vernetzt. Sie besitzen Gelgehalte  $\geq 50$ , vorzugsweise  $\geq 80$ , insbesondere  $\geq 90$  Gew.-%.

Der mittlere Teilchendurchmesser  $\bar{d}$  kann bestimmt werden mittels Ultrazentrifugen-Messungen (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid. Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) oder mittels Elektronenmikroskopie und anschließender Teilchenausählung (G. Kämpf, H. Schuster, Angew. Makromolekulare Chemie 14 (1970), 111-129).

Werden die Teilchenverteilungen mittels Elektronenmikroskopie und anschließender Teilchenausählung ermittelt, so fallen dabei Zahlenmittel (und nicht Gewichtsmittel) an. So ermittelte Zahlenmittel müssen dann allerdings in

Gewichtsmitt  $\bar{d}$  umg rechnet werden, damit sie mit den hier angegebenen Werten  $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$  vergleichbar sind. Diese Umrechnung gelingt z.B. nach W. Scholtan und H. Lange und liefert für beide Methoden gut übereinstimmende Werte. Weiterhin sei auf DIN 53 206 hingewiesen, wo Umrechnungen von Teilchengrößenverteilungen definiert sind.

Bei den in dieser Anmeldung angegebenen mittleren Teilchengrößen handelt es sich in allen Fällen um das Gewichtsmittel der Teilchengröße, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und z.-Polymere 250 (1972), Seiten 782 bis 796, bestimmt wurden. Die Ultrazentrifugenmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als  $d_{50}$ -Wert der integralen Massenverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Teilchendurchmesser definiert, bei dem 50 Gewichtsprozent der Teilchen einen gleichen oder kleineren Durchmesser haben als der Durchmesser, der dem  $d_{50}$ -Wert entspricht. Zur Charakterisierung der Breite der Teilchengrößenverteilung der Kautschukteilchen werden neben dem  $d_{50}$ -Wert (mittlerer Teilchendurchmesser) die sich aus der integralen Massenverteilung ergebenden  $d_{10}$ - und  $d_{90}$ -Werte herangezogen. Die  $d_{10}$ - bzw.  $d_{90}$ -Werte der integralen Massenverteilung sind dabei entsprechend dem  $d_{50}$ -Wert definiert mit dem Unterschied, daß sie auf 10 bis 90 Gew.-% der Teilchen bezogen sind. Der Quotient

Le A 22 381

$$\frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} = Q$$

stellt ein Maß für die Verteilungsbreite der Teilchengröße dar.

5 Die Differenz  $d_{10}$  (b) -  $d_{90}$  (a) stellt dann ein Maß für die Überlappung der Kurven dar: Ist die Differenz positiv, so liegt keine oder nur eine geringfügige Kurvenüberlappung vor; ist die Differenz negativ, so ist eine Kurvenüberlappung vorhanden, deren Ausmaß durch die Größe des negativen Wertes beschrieben wird.

10 Wie schon gesagt, kann man auch die Zahlenmittelverteilung der Kautschukteilchen ermitteln und anschließend in Gewichtsmittel umrechnen. Die mikroskopische Auszählmethode gemäß G. Kämpf et al. ist um so genauer, je mehr  
15 Teilchen ausgezählt werden; normalerweise sollten wenigstens  $10^4$  Teilchen vermessen werden, die dann nach statistischer Auswertung eine Teilchengrößenzahlenmittelverteilungskurve liefern. Man kann dabei beispielsweise die Teilchengrößenklassen gerade so groß wählen, daß 90 % der Teilchen auf nicht weniger, aber auch nicht  
20 mehr als 20 Klassen verteilt sind.

Dabei bleibt nachzutragen, daß die Kautschukteilchen in den Formmassen in gepfropftem Zustand vorliegen; man könnte somit vermuten, daß durch die Pfropfung die Kautschukteilchengröße verändert wurde, verglichen mit den  
25 in den Kautschuklatices (zur Herstellung von B) vorliegenden Kautschukteilchen. Es hat sich allerdings gezeigt,

Le A 22 381

5 daß die Pfropfung sowie die Pfropfhüllenmenge gemäß den hier beschriebenen Kennzeichen die Kautschukteilchengröße praktisch kaum beeinflußt, so daß im Rahmen der Vergleichbarkeit an Formmassen ermittelte Verteilungskurven mit an Latex ermittelten Verteilungskurven verglichen werden können.

10 Der Gelgehalt der Dienkautschuke wird bestimmt bei 25°C in Toluol, der Gelgehalt der Alkylacrylatkautschuke bei 25°C in Dimethylformamid (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1977).

Bevorzugte gepfropfte Alkylacrylatkautschuke sind solche, die

- 15 a) mit cyclischen trifunktionellen Comonomeren, wie Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat, vernetzt sind (beschrieben in DE-OS 3 039 114);
- b) einen Polybutadien-Kern enthalten (beschrieben in DE-OS 3 039 115);
- 20 c) hergestellt wurden in Abwesenheit von Suspendiermittel (beschrieben in DE-OS 3 117 052).

Welcher Kautschukgehalt am günstigsten zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen ist, hängt u.a. von dem jeweiligen Kautschuk-Teilchendurchmesser und von der Pfropfdichte ab.

Le A 22 381

Kautschuke mit den erfindungsgemäßen Teilchendurchmessern können durch Emulsionspolymerisation geeigneter Monomererhalten werden. In den dazu bekannten Emulsionspolymerisations-Verfahren lassen sich die Latex-Teilchendurchmesser durch Wahl der Verfahrensbedingungen einstellen, z.B. durch Art und Konzentration des Emulgators, Teilchenagglomeration, Elektrolyte, Temperatur, Monomer/Polymer-Konzentration.

- 10 Bei der Herstellung der Pfropfprodukte B durch Pfropfpolymerisation, die üblicherweise in Gegenwart von Radikalstartern, z.B. wasserlöslichen Initiatoren, Emulgatoren oder Komplexbildnern/Pfropfaktivatoren, sowie Reglern durchgeführt wird, bilden sich im allgemeinen neben dem eigentlichen Pfropfcopolymerisat in bestimmtem Ausmaß auch freie Polymerisate bzw. Copolymerisate der die Pfropfhülle bildenden Pfropfmonomeren. Die Menge dieses ungepfropften Polymerisats kann durch den Pfropfgrad bzw. die Pfropfausbeute charakterisiert werden. Diese hängt unter anderem von den Polymerisationsbedingungen, der Zusammensetzung der Kautschuk-Pfropfgrundlage, der Größe der zu pfropfenden Teilchen und der Menge an gepfropfter Kautschuk-Pfropfgrundlage ab.

Die erfindungsgemäßen Formmassen weisen optimale Eigenschaften auf, wenn die Menge an freiem (Co)Polymerisat der Pfropfmonomeren bestimmte Grenzen nicht übersteigt. Diese obere Grenze liegt im allgemeinen bei 15 Gew.-%, vorzugsweise bei 10 Gew.-%, insbesondere bei 7 Gew.-%, bezogen auf die Formmasse aus A + B. Der Staudinger-

Index  $[\eta]$  dieser freien (Co)-Polymerisate soll  $\leq 0,6$  dl/g, vorzugsweise  $\leq 0,4$  dl/g, gemessen in Dimethylformamid bei 25°C, betragen.

5 Zur Erzielung bestimmter technologischer Eigenschaften kann es vorteilhaft sein, die Polymerisate der Pfropfmonomeren auch getrennt herzustellen und den Formmassen während der Herstellung zuzumischen.

10 Man kann aber auch so verfahren, daß separat hergestelltes Polymerisat der Pfropfmonomeren während der Pfropfcopolymerisation anwesend ist. Es ist auch möglich, gegebenenfalls überschüssiges Polymerisat der Pfropfmonomeren aus den Pfropfprodukten B abzutrennen. Welcher Weg beschrieben wird, hängt vom gewählten Polymerisationsverfahren, von der Art der jeweiligen Kautschuk-Pfropfund Grundlage, von Art und Menge der Pfropfmonomeren sowie  
15 von den gewünschten technologischen Eigenschaften der Formmassen ab.

20 Der Fachmann kann die Pfropfpolymerisation der Pfropfmonomeren auf die Kautschukteilchen so durchführen und steuern, daß die erfindungsgemäß erforderlichen Pfropfprodukt-Zusammensetzungen gebildet und gleichzeitig die gegebenenfalls erforderlichen Pfropfmonomerpolymerisat-Gehalte erzeugt werden.

25 Solche speziellen Polymerisate, bestehend aus Pfropfpolymerisaten in Mischung mit geeigneten Pfropfmonomerpolymerisaten, können dann direkt zur Herstellung der

Le A 22 381

Formmassen eingesetzt werden. In solchen Fällen sind natürlich die Pfropfpolymere chemisch weitgehend identisch mit den Pfropfmonomerpolymerisaten. Die Erfindung schließt aber nicht aus, daß die Pfropfmonomerpolymerisate von chemisch anderer Natur sind als die zur Pfropfung eingesetzten Pfropfmonomeren. Beispielsweise kann als Pfropfmonomerpolymerisat ein Polymethylmethacrylat und gleichzeitig als Pfropfprodukt B ein Styrol-Acrylnitril-gepfropfter Kautschuk verwendet werden. Solche Kombinationen können gegebenenfalls mit besonderen anwendungstechnischen Vorteilen verbunden sein.

Die "bimodalen" Pfropfprodukte B lassen sich nach verschiedenen Verfahren herstellen. So kann man sie so herstellen, daß man eine Dispersion feinteiliger Kautschukteilchen (entsprechend a) mit Monomeren bepfropft, diese Pfropfpolymeremulsion dann mit einer getrennt erzeugten Pfropfpolymeremulsion grobteiliger Kautschukteilchen abmischt und anschließend diese Mischung aufarbeitet.

Man kann auch die Kautschukteilchendisersionen (Latices) mischen und auf dieses Gemisch die Pfropfmonomeren, insbesondere in wäßriger Emulsion mittels Radikale bildender Systeme, pfropfpolymerisieren und dann in bekannter Weise aufarbeiten.

Man kann aber auch feinteilige Pfropfprodukte und grobteilige Pfropfprodukte getrennt herstellen, abmischen und anschließend diese Mischung aufarbeiten.

Le A 22 381

Nach dem bevorzugten Verfahren werden die Mischungen aus Kautschukteilchendisersionen der erfindungsgemäßen bimodalen Teilchenverteilung mit Pfropfmonomeren bepfropft, insbesondere in wäßriger Emulsion mittels Radikale bildender Systeme, und dann in der bekannten Weise aufgearbeitet.

Man kann aber auch feinteilige Pfropfprodukte und grobteilige Pfropfprodukte getrennt herstellen und in Mengen entsprechend der erfindungsgemäßen Zusammensetzung a/b mit den thermoplastischen Polyestern zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formmassen abmischen.

Bei den Verfahren der getrennten Pfropfung und gemeinsamen Aufarbeitung des Pfropfproduktes einerseits und bei der getrennten Herstellung von feinteiligem und grobteiligem Pfropfprodukt andererseits ist es auch möglich, Pfropfprodukte mit unterschiedlichem Aufbau der feinteiligen und der grobteiligen Komponente zu verwenden.

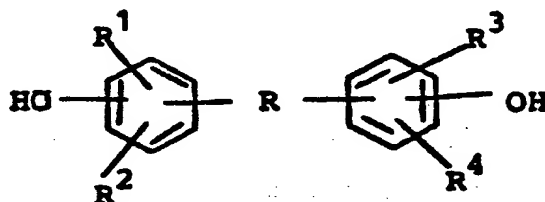
Diese Verfahren sind somit bevorzugt.

Thermoplastische Polyester A im Sinne der Erfindung sind Kondensationsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren (oder deren Derivaten) und aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Diolen und Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

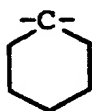
Le A 22 381



- 5 Thermoplastische Polyester A aus aromatischen Dicarbonsäuren und aromatische Diolen sind bevorzugt Kondensationsprodukte aus Terephthalsäure und Isophthalsäure (oder deren Derivaten) und Diphenolen der allgemeinen Formel:



mit R =  $-\text{CH}_2-$      $-\text{O}-$   
                                $-\text{SO}_2-$   
                                $-\text{S}-$   
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$      $-\text{CO}-$   
                                $----$



$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$  = Alkylgruppe mit 1-4 C-Atomen, H.

- 10 Bevorzugtes Diphenol ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan.

- 15 Thermoplastische Polyester A aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. Dimethylestern oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen und Mischungen dieser Reaktionsprodukte sind bevorzugt Polyalkylenterephthalate.

Le A 22 381

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäure (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2 bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen  
 5 (Kunststoff-Handbuch, Bd. VIII, S. 695 ff, Carl Hanser Verlag, München 1973).

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80, vorzugsweise mindestens 90 Mol-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente, Terephthalsäurereste und mindestens 80, vorzugsweise mindestens 90 Mol-%, bezogen  
 10 auf die Diolkomponente, Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-reste. Sie können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 Mol-% Reste anderer aromatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, z.B. Reste  
 15 von Phthalsäure, Isophthalsäuren, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernstein-, Adipin-, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure.

20 Neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-resten können sie bis zu 20 Mol-% anderer aliphatischer Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentan-diol-1,5,  
 25 Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Methylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3 und -1,6, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(8-hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan,

Le A 22 381

2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(3- $\beta$ -hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-OS 24 07 674, 24 07 776, 27 15 932).

- 5 Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, wie sie z.B. in der DE-OS 19 00 270 und der US-PS 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.
- 10

Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden.

- Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und/oder deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate sowie Copolyester, die aus mindestens zwei der obengenannten Säurekomponenten und/oder aus mindestens zwei der obengenannten Alkoholkomponenten hergestellt sind; besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-ethylenglykol/butandiol-1,4-terephthalate.
- 15
- 20

- Ganz besonders geeignete Polyalkylenterephthalate besitzen eine Intrinsic-Viskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,4 dl/g, insbesondere 0,6 bis 1,3 dl/g, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gew.-Teile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.
- 25

Le A 22 381

Thermoplastische Polyester A sind auch solche, die als Diolkomponente langkettige Diole enthalten. Bevorzugte langkettige Diole sind Dihydroxypolyethylenoxide der Brutto-Formel  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  und Dihydroxytetrahydrofurane der Formel  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ .

Das mittlere Molekulargewicht (Zahlenmittel) der langkettigen Diole liegt im allgemeinen zwischen 500 und 5.000, bevorzugt zwischen 1.000 und 3.000 (und n ist somit ca. 10 - 100, bevorzugt ca. 25 - 60; m ca. 7 - 70, bevorzugt 14 - 40).

Bevorzugte Polyester mit langkettigen Diolen enthalten als Säurekomponente Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und als Diolkomponente Dihydroxytetrahydrofuran und Butandiol, wobei der Gehalt an einkondensierten langkettigen Diol-Einheiten im allgemeinen unter 60 Gew.-% liegt, bezogen auf den Gesamtgehalt an einkondensierten Diol-Einheiten.

Je nach den gewünschten Eigenschaften können die thermoplastischen Polyester einzeln oder in Mischungen miteinander eingesetzt werden.

Bevorzugte Mischungen enthalten Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat mit

1 - 99, bevorzugt 10 - 60, insbesondere 20 - 50, Gew.-% Polyethylenterephthalat, und  
99 - 1, bevorzugt 90 - 40, insbesondere 80 - 50, Gew.-% Polybutylenterephthalat.

Le A 22 381

Für bestimmte Eigenschaften können bis zu 80 Gew.-%, bevorzugt bis zu 60 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf A, der thermoplastischen Polyester aromatische Polycarbonate sein.

- 5 Unter aromatischen Polycarbonaten im Sinne dieser Erfindung werden Homopolycarbonate, Copolycarbonate und Mischungen dieser Polycarbonate verstanden, denen z.B. mindestens eines der folgenden Diphenole zugrundeliegt:

- Hydrochinon,  
10 Resorcin,  
Dihydroxydiphenyle,  
Bis-(hydroxyphenyl)-alkane,  
Bis-(hydroxyphenyl)-cycloalkane,  
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide,  
15 Bis-(hydroxyphenyl)-ether,  
Bis-(hydroxyphenyl)-ketone,  
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide,  
Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone,  
 $\alpha, \alpha'$ -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole
- 20 sowie deren kernalkylierte und kernhalogenierte Derivate. Diese und weitere geeignete Diphenole sind z.B. in den US-PS 3 028 365, 3 275 601, 3 148 172, 3 062 781, 2 991 273, 3 271 367, 2 999 835, 2 970 131 und 2 999 846, in den DE-OS 1 570 703, 2 063 050, 2 063 052, 2 211 956,  
25 2 211 957, der FR-PS 1 561 518 und in der Monographie von H. Schnell "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, New York, 1964, beschrieben.

Le A 22 381

Bevorzugte Diphenole sind z.B.

- 4,4'-Dihydroxydiphenyl,  
2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan,  
m,p'-Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol,  
5 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan und  
2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan.

Besonders bevorzugte Diphenole sind z.B.

- 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan,  
2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan,  
10 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan,  
1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan und  
2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan.

- Die aromatischen Polycarbonate können durch den Einbau  
geringer Mengen, vorzugsweise von 0,05 bis 2,0 Mol-%  
15 (bezogen auf eingesetzte Diphenole), drei- oder mehr  
als dreifunktioneller Verbindungen, beispielsweise  
solcher mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxygruppen, verzweigt sein.

- Die aromatischen Polycarbonate sollen in der Regel  
20 mittlere Molekulargewichte  $\bar{M}_w$  von 10.000 bis über  
200.000, vorzugsweise von 20.000 bis 80.000 haben,  
ermittelt durch Messungen der relativen Viskosität  
in Dichlormethan bei 25°C und einer Konzentration von  
0,5 Gew.-%.

Le A 22 381

Den hochmolekularen Polycarbonaten mit  $\bar{M}_w$  von 10.000 bis 200.000 können auch kleine Anteile niedermolekularer Polycarbonate, z.B. mit einem mittleren Polykondensationsgrad von 2 bis 20, zugemischt sein.

- 5 Zur Einstellung des Molekulargewichtes  $\bar{M}_w$  der Polycarbonate werden in bekannter Weise Kettenabbrecher, wie beispielsweise Phenol, Halogenphenole oder Alkylphenole in den berechneten Mengen eingesetzt.

- 10 Die erfindungsgemäßen Formmassen können übliche Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleierungsmittel, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsmittel, Flammenschutzmittel sowie Farbpigmente und/oder Farbstoffe enthalten.

- 15 Die gefüllten bzw. verstärkten Formmassen können bis zu 60 Gew.-%, bezogen auf die verstärkte Formmasse, Füll- und/oder Verstärkungsmittel enthalten. Bevorzugte Verstärkungsmittel sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Feldspat, Quarz, Talkum, Titan-dioxid, Wollastonit.

- 20 Die mit Flammenschutzmitteln ausgerüsteten Formmassen enthalten Flammenschutzmittel in einer Konzentration von im allgemeinen weniger als 30 Gew.-%, bezogen auf die flammgeschützten Formmassen.

- 25 Es kommen alle bekannten Flammenschutzmittel infrage, wie z.B. Polyhalogendiphenyl, Polyhalogendiphenylether, Polyhalogenphthalsäure und ihre Derivate und Polyhalo-

Le A 22 381

genoligo- und -polycarbonate, wobei die entsprechenden Bromverbindungen besonders wirksam sind. Außerdem enthalten sie in der Regel einen Synergisten, wie z.B. Antimontrioxid.

- 5 Die Herstellung der Formmassen kann in den üblichen Mischaggregaten, wie Walzen, Knetern, Ein- und Mehrwellenextrudern, erfolgen.

Wenn auch in den meisten Fällen sämtliche Harzkomponenten zweckmäßigerweise in einem Schritt gemischt werden, 10 kann es manchmal auch empfehlenswert sein, zuerst eine oder gar zwei Komponenten wegzulassen und erst zu einem späteren Zeitpunkt zuzumischen.

So können die erfindungsgemäßen Formmassen auf den genannten Mischaggregaten hergestellt werden, indem die 15 beiden Komponenten A und B gemeinsam aufgeschmolzen und homogenisiert werden oder indem das Pfropfprodukt B in die Schmelze des thermoplastischen Polyesters A eingearbeitet wird.

Die Temperatur bei der Herstellung der Mischungen sollte 20 mindestens 10°C und zweckmäßig höchstens 90°C oberhalb des Schmelzpunktes des Polyesters liegen.

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch eine verbesserte Zähigkeit aus. Ein herausragendes Merkmal ist die Verbesserung der Zähigkeit bei tiefen 25 Temperaturen.

Le A 22 381



Entsprechend dem Eigenschaftsprofil eignen sich die erfindungsgemäßen Formmassen überall im Spritzguß- und Extrusionssektor dort, wo Formteile hohen Stoßbelastungen ausgesetzt sind, z.B. im Kfz-Bereich für Stoßfänger, Spoiler, Rammleisten, Karosserieteile, Lenkräder, Lenkradsäulen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Le A 22 381

BeispieleA) Verwendete Komponenten

- 5 I Polybutylenterephthalat mit einer Intrinsic-Viskosität von 1,18 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (Gew.-Verhältnis 1:1) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.
- II Polyethylenterephthalat mit einer Intrinsic-Viskosität von 0,82 dl/g, gemessen wie I.
- 10 III Polycarbonat aus Bisphenol A, Phenol und Phosgen, relative Viskosität 1.285, gemessen in Dichlormethan bei 25°C in 0,5 gew.-%iger Lösung im Ubbelohde-Viskosimeter.

IV Gepfropfter PolybutandienkautschukIV.1 Herstellung von Polydienlatices

- 15 IV 1.1 In einem Reaktor wird unter Rühren folgende Emulsion bei 65°C bis zum praktisch vollständigen Monomerumsatz innerhalb von ca. 22 Stunden polymerisiert:

- 20 100,0 Gew.-Teile Butadien,  
1,8 Gew.-Teile Na-Salz der disproportionierten Abietinsäure,  
0,257 Gew.-Teile Natriumhydroxid,

Le A 22 381

0,3 Gew.-Teile n-Dodecylmercaptan,  
1,029 Gew.-Teile Na-ethylendiamintetraacetat,  
0,023 Gew.-Teile Kaliumpersulfat und  
176 Gew.-Teile Wasser.

5 Es wird ein Latex erhalten, der Butadienpoly-  
merisatteilchen eines mittleren Durchmessers  
( $d_{50}$ ) von 0,1  $\mu\text{m}$  in einer Konzentration von  
ca. 35 - 36 Gew.-% enthält. Die Polybutadien-  
10 teilchen besitzen Gelgehalte von 90 - 95 Gew.-%  
(gemessen in Toluol bei 23°C).

IV 1.2 Nach Vorschrift IV 1.1 wird bei 60 - 68°C in-  
nerhalb von ca. 110 Stunden folgende Emulsion  
polymerisiert:

100,0 Gew.-Teile Butadien,  
15 70 Gew.-Teile Wasser,  
1,146 Gew.-Teile Na-Salz der disproportio-  
nierten Abietinsäure,  
0,055 Gew.-Teile Na-ethylendiamintetraacetat,  
0,137 Gew.-Teile Natriumhydroxid,  
20 0,028 Gew.-Teile Natriumhydrogencarbonat und  
0,282 Gew.-Teile Kaliumpersulfat.

Es wird ein Latex erhalten, der Polybutadien-  
teilchen eines mittleren Durchmessers ( $d_{50}$ )  
von 0,4  $\mu\text{m}$  in einer Konzentration von ca. 58  
25 Gew.-% enthält. Die Polybutadienteilchen be-  
sitzen Gelgehalte von 90 - 91 Gew.-% (gemes-  
sen in Toluol bei 23°C).

Le A 22 381

IV 1.3 Polybutadienlatex, hergestellt durch Emul-  
sionspolymerisation mittels Na-Salz der dis-  
proportionierten Abietinsäure als Emulgator  
und Kaliumpersulfat als Initiator, wobei die  
5 Polymeri-sation nach bekannten Maßnahmen so  
durchgeführt wird, daß ein feinteiliger Latex  
mit einer breiten Teilchenverteilung resultiert.  
d<sub>50</sub>-Wert der Latexteilchen = 0,11 µm. Die  
Polybutadienteilchen besitzen Gelgehalte von  
10 93 Gew.-% (gemessen analog IV 1.1).

IV 1.4 Polybutadienlatex, hergestellt unter Zusatz  
der in IV 1.3 beschriebenen Hilfsstoffe. Es  
wird ein grobteiliger Latex mit breiter Teil-  
chenverteilung gebildet: d<sub>50</sub>-Wert der Latex-  
15 teilchen = 0,39 µm. Die Polybutadienteilchen  
besitzen Gelgehalte von 90 Gew.-% (gemessen  
analog IV 1.1).

IV 1.5 Verteilungscharakteristik n d r Kautschuk-  
latic s IV 1.1 bis IV 1.4:

Latex	$d_{50}$	$d_{90}$	$d_{10}$	$\frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$
IV 1.1	0,10	0,22	0,07	1,5
IV 1.2	0,40	0,59	0,15	1,1
IV 1.3	0,11	0,30	0,06	2,18
IV 1.4	0,38	0,86	0,06	2,10

d-Werte: angegeben in  $\mu\text{m}$

Le A 22 381

#### IV.2 Herstellung von Pfropfprodukten

In einem Reaktor werden unter Rühren bei 65°C  
a Gew.-Teile Polydienlatex und b Gew.-Teile Wasser  
vorgelegt. Nach Initiierung mit c Gew.-Teilen  
5 Kaliumpersulfat werden 100 Gew.-Teile Styrol/  
Acrylnitril-Mischung (im Mischungsverhältnis  
72:28) und separat eine Mischung aus d Gew.-Teilen  
Wasser, e Gew.-Teilen Na-Salz der disproportionier-  
ten Abietinsäure und f Gew.-Teilen 1n-Natronlauge  
10 innerhalb von mehreren Stunden zudosiert. Anschlie-  
ßend läßt man bis zu einem Endumsatz von >98 Gew.-%  
bei Temperaturen von 65 bis 75°C auspolymerisieren.  
Die Mengenangaben zu diesen Pfropfpolymerisationen  
sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

Le A 22 381

Le A 22 381

Tabelle 1 Herstellung der Pfropfprodukte

Typ	a		b	c	d	e	f
	Latex IV 1.1	Latex IV 1.2					
A	-	690	100	0,50	100	4,0	3,0
B	228	551	100	0,52	100	4,2	3,1
C	-	517	150	0,58	100	4,8	3,5
D	171	414	100	0,52	100	4,8	3,5
E	-	402	233	0,67	100	5	3,666
F	666	-	134	0,666	100	6,25	4,37
G	133	322	190	0,66	100	5,1	3,8
H	200	281	170	0,66	100	5,3	3,9
I	266	241	135	0,66	100	5,4	3,9
J	333	201	100	0,66	100	5,5	4,0
K	400	161	80	0,66	100	5,6	4,1
L	533	81	20	0,66	100	6,0	4,5
M	333	201	80	0,50	100	4,0	3,5

Für die oben angeführten Pfropfprodukte sowie deren Kautschukgrundlagen gelten gemäß IV 1.5 folgende Zusammenhänge (wenn es sich um Kautschukmischungen handelt):

$$\frac{d_{50} (b)}{d_{50} (a)} = 4 ; \quad d_{10} (b) - d_{90} (a) = -0,07$$

0131202

Vergleichspfropfprodukte

Typ	Latex	IV 1.3	IV 1.4	IV 1.1	IV 1.2	b	c	d	e	f
V1	333	201	-	-	100	0,66	100	5,5	4,0	
V2	333			201	100	0,66	100	5,5	4,0	

Für die Pfropfprodukte V1 bis V3 sowie deren Kautschukgrundlagen gelten gemäß IV 1.5 folgende Zusammenhänge:

Typ	$\frac{d_{50} (b)}{d_{50} (a)}$	$d_{10} (b) - d_{90} (a)$
V1	3,45	- 0,24
V2	3,63	- 0,15
V3	3,8	- 0,16



Tabelle 2 Zusammensetzung der Pffropfprodukte

Typ	Polybutadien-Pffropf- grundlage		Pffropfmonomere		ungepfropftes SAN-Harz 1) Gew.-Teile in 100 Gew.-Teilen Pffropfprodukt
	IV 1.1 Gew.-% 2)	IV.1.2 Gew.-% 2)	Styrol Gew.-% 2)	Acrylnitril Gew.-% 2)	
A	./.	80	14,4	5,6	9
B	16	64	14,4	5,6	8
C	./.	75	18	7	11
D	15	60	18	7	10
E	./.	70	21,6	8,4	15
F	70	./.	21,6	8,4	13
G	14	56	21,6	8,4	15
H	21	49	21,6	8,4	15
I	28	42	21,6	8,4	15
J	35	35	21,6	8,4	15
K	42	28	21,6	8,4	15
L	56	14	21,6	8,4	15
M	37,5	37,5	18	7	./. 3)

Le A 22 381

- 1)  $[\eta]_{\text{DMF}} = 0,18 - 0,28 \text{ dl/g}$ , gemessen bei 25°C
- 2) Bruttozusammensetzung des Pfropfproduktes ohne Berücksichtigung des vorhandenen ungepfropften SAN-Harzes
- 5 3) Das Pfropfprodukt M enthält kein freies SAN-Harz (freies SAN-Harz im Pfropfprodukt wurde durch Extraktion mit Methylenchlorid entfernt).

Die Vergleichspfropfprodukte V1, V2, V3 besitzen eine Zusammensetzung wie Typ J (siehe Tabelle 2).

Le A 22 381

V Gepfropft r PolyacrylatkautschukV1 Feinteiliger Acrylatkautschuk

In einem Reaktor werden vorgelegt:

- 1.030 Gew.-Teile Wasser und  
5 5 Gew.-Teile Natrium-Salz von C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>-Alkylsulfon-  
säuren.

- Bei 70°C werden 80 Gew.-Teile der Lösung 1 (s.u.) einge-  
speist. Anschließend initiiert man durch Zugabe von  
5 Gew.-Teilen Kaliumperoxidisulfat in 100 Gew.-Teilen  
10 Wasser. Danach werden folgende Lösungen dosiert:

- Lösung 1: 995 Gew.-Teile n-Butylacrylat und  
5 Gew.-Teile Triallylcyanurat  
(80 Gew.-Teile dieser Lösung wurden bereits  
in die Vorlage gegeben, der Rest der Lösung  
15 wird nach Initiierung dosiert!)

- Lösung 2: 20 Gew.-Teile Natrium-Salz von C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl-  
sulfonsäuren und  
700 Gew.-Teile Wasser.

- Nach Zudosierungen der Lösungen 1) und 2) in 5 Stunden  
20 bei 70°C wird 4 Stunden bei 70°C nachpolymerisiert. Es  
entsteht ein Latex mit einem Feststoff-Gehalt von  
35 Gew.-%. Die Latex-Teilchengröße beträgt 0,09 µm  
(Latex V1).

Le A 22 381

V2 Grobteiliger Acrylatkautschuk

Gearbeitet wird mit folgenden Lösungen:

- Vorlage 1: 12,4 Gew.-Teile Latex IV 1.1 und  
 313 Gew.-Teile Wasser,  
 5 Vorlage 2: 0,82 Gew.-Teile Kaliumperoxidisulfat und  
 20 Gew.-Teile Wasser,  
 Zulauf 1: 629 Gew.-Teile, n-Butylacrylat und  
 1 Gew.-Teil Triallylcyanurat,  
 Zulauf 2: 700 Gew.-Teile Wasser und  
 10 5,9 Gew.-Teile Natrium-Salz von C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>-  
 Alkylsulfonsäuren.

- Bei 65 - 68°C wird Vorlage 1 aufgeheizt, dann speist man  
 24 Gew.-Teile von Zulauf 1 ein. Nach Initiierung mit  
 Vorlage 2 wird der Rest von Zulauf 1 und Zulauf 2 inner-  
 15 halb von 5 Stunden zudosiert. Anschließend rührt man  
 4 Stunden nach.

- Der Latex besitzt einen Feststoffgehalt von 37 Gew.-%.  
 Die Latex-Teilchengröße beträgt 0,5 µm (Latex V2). Das  
 Polymerisat besitzt einen Gelgehalt von 93 Gew.-% und  
 20 einen Quellindex <sup>1)</sup> von 8, gemessen in DMF bei 23°C.

---

<sup>1)</sup> Definition des Quellindex: s. M. Hoffmann, H. Krömer,  
 R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme Ver-  
 lag Stuttgart 1977

In einem Reaktor wird mit folgenden Lösungen bzw. Latexes polymerisiert.

BNSDOCID: <EP 0131202A1 I >

- 37 -

Aktivator: Kaliumperoxidisulfat	1,3 Gew.-Teile,
Wasser	78 Gew.-Teile.

Unter gutem Rühren wird Vorlage 3 auf 70 - 73°C aufge-  
heizt. Innerhalb von 1 Stunde dosiert man den Zulauf 3  
5 hinzu. Dann fügt man den Zulauf 4 innerhalb von 30 Mi-  
nuten hinzu und aktiviert anschließend mittels der  
Aktivator-Lösung. Man heizt auf 80°C auf, rührt 2 Stun-  
den, heizt auf 90°C auf und rührt nochmals 2 Stunden.  
Nach anschließender Stabilisierung mit 2 Gew.-Teilen  
10 phenolischen Antioxidantien wird über Filtration,  
Waschung und Trocknung zu einem Pulver aufgearbeitet.

Le A 22 381

Tabelle 3: Herstellung der Pfropfprodukte

Typ	A Gew.-Teile Latex V.2	A Gew.-Teile Latex V.1	B Gew.-Teile Latex V.3
N	3.286,4	./.	3.795
O	./.	3.474,3	4.011
P	1.643	1.737	3.900

Le A 22 381

Tabelle 4: Zusammensetzung der Pffropfprodukte

Typ	Polyacrylat-Pffropfgrundlage		Pffropfhülle	
	aus Latex V.1/V.3 Gew.-Teile <sup>1)</sup>	aus Latex V.2/V.3 Gew.-Teile <sup>1)</sup>	Styrol Gew.-Teile	Acrylnitril Gew.-Teile
N	./.	70	21,6	8,4
O	70	./.	21,6	8,4
P	35	35	21,6	8,4

<sup>1)</sup> bezogen auf Feststoff-Gehalt

Die Pffropfprodukte N, O und P enthalten ca. 12 Gew.-% nicht aufgepfropftes SAN-Harz mit einer Intrinsic-Viskosität (Staudinger-Index)  $[\eta] = 0,3 \text{ dl/g}$ , gemessen in DMF bei 25°C.



VI Vinylmonomer-Copolymerisat

Copolymerisat aus 72 Gew.-% Styrol und 28 Gew.-% Acrylnitril mit einer Intrinsic-Viskosität  $[\eta] = 0,2 \text{ dl/g}$  (gemessen in DMF im Ubbelohde-Viskosimeter bei 25°C).

5

B) Herstellung und Prüfung der FormmassenBeispiele 1-26

- Auf einem kontinuierlich arbeitenden Zweiwellenextruder wurden die Komponenten aufgeschmolzen und homogenisiert.
- 10 Die Zylindertemperaturen wurden so gewählt, daß die in den Tabellen 5 - 7 angegebenen Massetemperaturen eingehalten wurden. Der Schmelzstrang wurde vor dem Austritt aus der Düse entgast, in Wasser abgekühlt, granuliert und getrocknet.
- 15 Von den Formmassen wurden auf einer üblichen Spritzgußmaschine Normkleinstäbe hergestellt. Geprüft wurde die Kerbschlagzähigkeit (nach DIN 53 453) bei den angegebenen Temperaturen.

Beispiele 27-29

- 20 Analog den Versuchen 1 - 26 wurde das Pfropfprodukt mit geschmolzenem Polybutylenterephthalat auf einem Extruder gemischt. Anschließend wurden in die gemischte Schmelze Schnittglasfasern von 6 mm Länge eindosiert und homogen

Le A 22 381

verteilt. Nach dem Entgasen der Schmelze vor der Düse, dem Austragen des Schmelzestranges in Wasser, Granulieren und Trocknen wurden Normkleinstäbe wie vorher beschrieben hergestellt. Geprüft wurde die Schlagzähigkeit und Kerschlagzähigkeit bei verschiedenen Temperaturen (nach DIN 53 453). Ergebnisse siehe Tabelle 8.

Le A 22 381

Tabelle 5

Le A 22 381

Bsp.	Komponente		VI Vinylmono- mer-Copoly- merisat Gew.-%	Kerbschlagzähigkeit (kJ/m <sup>2</sup> )		
	I (PBT) Gew.-%	IV Pfropfprodukt Typ Gew.-%		+20°C	-20°C	-40°C
1 <sup>1)</sup>	79	A 21		n.gebr. <sup>2)</sup>	15	9
2	79	B 21		n.gebr.	n.gebr.	10
3 <sup>1)</sup>	77,5	C 22,5		"	20	10
4	77,5	D 22,5		"	n.gebr.	11
5 <sup>1)</sup>	77	E 23		"	21	10
6 <sup>1)</sup>	77	F 23		"	15	9
7	77	G 23		"	n.gebr.	12
8	77	H 23		"	"	n.gebr.
9	77	I 23		"	"	14
10	77	J 23		"	"	16
11	77	K 23		"	"	17
				"	"	15

Le A 22 381

Bsp.	Komponente		Kerbschlagzähigkeit (kJ/m <sup>2</sup> )			
I (PBT) Gew.-%	IV Pfropfprodukt Typ Gew.-%	VI Vinylmono- mer-Copoly- merisat Gew.-%	+20°C	-20°C	-30°C	-40°C
12	77	L	23	n.gebr.	17	11
13	85	J	15	"		10
14	90		10	14		7
15	77	E	11,5	n.gebr.	n.gebr.	16
		F	11,5			
16	77	M	23	n.gebr.	n.gebr.	20
17	72	M	23	"	"	16
						5

Vergleichsuntersuchungen

PBT (Gew.-%)	Pfropfprodukt Typ	Gew.-%	Kerbschlagzähigkeit (kJ/m <sup>2</sup> )			
			+20 °C	-20 °C	-30 °C	-40 °C
77	V1	23	n.gebr.	22	12	9
77	V2	23	n.gebr.	19	13	10
77	V3	23	n.gebr.	20	13	9

Le A 22 381

Die Massetemperatur im Extruder betrug 260°C, in der Spritzgußmaschine 250°C, die Formtemperatur betrug 80°C. Die Gewichtsangaben beziehen sich auf die Formmassen.

- 1) Vergleichsversuche
- 5 2) n.gebr. = nicht gebrochen

Le A 22 381

Tabelle 6

Bsp.	Komponente				Massetemperatur		Form-	Kerbschlagzähigkeit		
I (PBT) Gew.-%	II (PET) Gew.-%	III (PC) Gew.-%	IV Pfropfprodukt Typ	Gew.-%	Extru- der °C	Spritz- guß °C	tempe- ratur °C	(kJ/m²) +20°C	-20°C	-40°C
18	15,6	62,4	J	22	270	260	140	n.gebr. <sup>1)</sup>	n.gebr.	13
19	39	39	J	22	270	260	80	"	"	14
20	54,6	23,4	J	22	265	260	80	"	"	16
21		78	J	22	270	265	140	"	"	12
22	66		18	J	275	260	80	"	"	13
23	55		29	J	275	260	80	"	"	14

Die Gewichtsprozent-Angaben beziehen sich auf die Formmassen

1) n.gebr. = nicht gebrochen

Tabelle 7

Bsp.	Komponente			Kerbschlagzähigkeit (kJ/m <sup>2</sup> )	
	I (PBT) Gew.-%	V Pfropfprodukt Typ	Gew.-%	+20°C	-20°C
24 <sup>1)</sup>	77	N	23	n.gebr. 2)	6
25 <sup>1)</sup>	77	O	23	16	4
26	77	P	23	n.gebr.	10

Die Masstemperatur im Extruder betrug 260°C, in der Spritzgußmaschine 250°C, die Formtemperatur betrug 80°C.

Die Gewichtsprozent-Angaben beziehen sich auf die Formmassen

1) Vergleichsversuche

2) n.gebr. = nicht gebrochen



Le A 22 381

Tabelle 8

Bsp.	Komponente		Schlagzähigkeit kJ/m <sup>2</sup>		Kerbschlagzähigkeit kJ/m <sup>2</sup>		
	I (PBT) Gew.-%	IV Pfiropf- produkt Typ Gew.-%	Glasfasern Gew.-%	+20 °C	-20 °C	+20 °C	-20 °C
27 <sup>1)</sup>	55	E 15	30	51	53	n.gebr.	12
28	55	J 15	30	57	60	n.gebr.	15
29	50	J 25	25	n.gebr.	62	n.gebr.	n.gebr.

Die Massetemperatur im Extruder betrug 260°C, in der Spritzgußmaschine 250°C, die Formtemperatur betrug 80°C.

Die Gewichtsprozentangaben beziehen sich auf die verstärkten Formmassen.

n.gebr. = nicht gebrochen

1) Vergleichsbeispiel

Patentansprüche

## 1. Thermoplastische Formmassen aus

A) 65 - 97 Gew.-% (bezogen auf A + B) thermoplastischem Polyester

5 B) 3 - 35 Gew.-% (bezogen auf A + B) Pfropfprodukt

von wenigstens einem Vinylmonomeren aus der Reihe Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat auf teilchenförmige, wenigstens partiell vernetzte Dienkautschuke und/oder Alkylacrylatkautschuke mit mittleren Kautschukteilchendurchmessern von 0,05 bis 1 µm, mit einem Kautschukgehalt der Pfropfprodukte von 60 bis 85 Gew.-%,

10

dadurch gekennzeichnet, daß dem Pfropfprodukt B folgende Kautschuke zugrundeliegen:

15 a) 20 bis 80 Gew.-% (bezogen auf die Summe a + b) eines Kautschuklatex mit einem Teilchendurchmesser  $d_{50}$  von 0,05 bis 0,19 µm und

b) 80 bis 20 Gew.-% (bezogen auf die Summe a + b) eines Kautschuklatex mit einem Teilchendurchmesser  $d_{50}$  von 0,2 bis 1,0 µm

20

mit der Maßgabe, daß

Le A 22 381

- 1)  $d_{50}$  (b) um den Faktor 1,5 bis 8 größer ist als  $d_{50}$  (a),
  - 2) der Quotient  $Q = (d_{90} - d_{10})/d_{50}$  der einzelnen Kautschuke jeweils höchstens 2 und
  - 5 3) die Differenz  $d_{10}$  (b) -  $d_{90}$  (a) 0,01 bis -0,10, betragen.
2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Pfropfprodukt B durch Vermischen eines Kautschuklatex entsprechend  
10 a) und eines Kautschuklatex entsprechend b) und nachfolgender Pfropfpolymerisation der Vinylmonomeren hergestellt worden ist.
  3. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch  
15 gekennzeichnet, daß das Pfropfprodukt B durch Pfropfpolymerisation der Vinylmonomeren auf einen Kautschuklatex entsprechend a) und getrennte Pfropfpolymerisation der Vinylmonomeren auf einen Kautschuklatex entsprechend b) und anschließendes Vermischen der so erhaltenen Pfropfprodukte herge-  
20 stellt worden ist.
  4. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Dienkautschuke bzw. die Alkylacrylatkautschuke einen Gelgehalt von  $\geq 80$  Gew.-% aufweisen.

5. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylacrylatkautschuke mit Triallylcyanurat und/oder Triallylisocyanurat vernetzt sind.
- 5 6. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkylacrylatkautschuke einen Polybutadien-Kern enthalten.
- 10 7. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie freies Copolymerisat-Harz der Pfropfmonomeren in einer Menge von  $\leq 15$  Gew.-% und mit einem Staudinger-Index  $[\eta] \leq 0,6$  dl/g, gemessen in DMF bei 25°C, enthalten.
- 15 8. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 80 Gew.-% der thermoplastischen Polyester A aromatische Polycarbonate sind.
9. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie  $\leq 60$  Gew.-% Glasfasern enthalten.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0131202

Nummer der Anmeldung

EP 84 10 7381

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
A	EP-A-0 064 648 (BAYER) * Ansprüche 1-10 *	1,4-9	C 08 L 67/02 C 08 L 69/00 // (C 08 L 67/02 C 08 L 51/04 C 08 L 69/00 )
D,A	EP-A-0 050 262 (BAYER) * Ansprüche 1-10; Beispiele *	1,4-9	(C 08 L 69/00 C 08 L 51/04 C 08 L 67/02 )
P,A	EP-A-0 111 260 (B.A.S.F.) * Ansprüche 1-3; Seite 6, Zeilen 4-11; Seite 11, Zeilen 10-20 *	1,8,9	
D,A	EP-A-0 063 263 (BAYER) * Ansprüche 1-8 *	1	
A	EP-A-0 056 243 (BAYER) * Ansprüche 1-12 *	1	
A	FR-A-2 209 805 (BAYER) * Ansprüche 1-5 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
A	FR-A-2 234 348 (BAYER) * Ansprüche 1-5 *	1	C 08 L
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28-09-1984	Prüfer DECOCKER L.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b>			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPA Form 1503 (03/82)

